



(19) RU (11) 2050642 (13) C1
(51) 6 Н 01 М 8/12 // С 25 В 9/00

Комитет Российской Федерации
по патентам и товарным знакам

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ к патенту Российской Федерации

1

- (21) 93034892/07
(22) 02.07.93
(46) 20.12.95 Бюл. № 35
(71) Груздев Александр Иванович
(73) Груздев Александр Иванович
(56) 1. Патент США N 4631238, кл. Н 01М 8/12, 1986.
2. Патент США N 4895576, кл. Н 01М 6/00, 1990.
3. Патент США N 4888254, кл. Н 01М 8/10, 1989.
4. Патент США N 4767518, кл. G 01M 27/46, 1988.
5. Патент США N 4596750, кл. Н 01М 8/12, 1986.
6. Патент США N 4052532, кл. Н 01М 8/10, 1977.
7. Труды института электрохимии УФ АН СССР, вып. 12, 1969, с.92–113.
(54) МАТЕРИАЛ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ И СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ
(57) Использование: в высокотемпературных электрохимических устройствах различного назначения: топливных элементах, кислородных насосах, элек-

2

тролизерах и газоанализаторах кислородсодержащих газов. Сущность изобретения: в материале, содержащем оксид двух- и/или трехвалентного кобальта, диоксид циркония и оксид металла, выбиравшегося из группы оксид кальция, оксид магния, оксиды редкоземельных элементов или их смесь, указанные компоненты взяты в следующем соотношении, мас.%: оксид кобальта 39,6 – 78,2 (в пересчете на кобальт); диоксид циркония 45 – 0,5; оксид металла остальное до 100%. Способ изготовления материала включает смешение исходных ингредиентов, производимое методом химического соединения гидрооксидов из водных или спиртовых растворов солей, в частности алкоголятов, соответствующих металлов, их обжиг при температурах 450 – 900°C с последующим помолом порошка. Для формирования заготовок используются добавки, разлагающиеся с выделением газообразных продуктов при температуре на 10 – 200°C выше температуры спекания материала, которое проводится при 1000 – 1450°C. При спекании в окислительной среде изделия могут дополнительно термообрабатываться в восстановительной атмосфере при температуре на 50 – 300°C выше их рабочей температуры 2 с и 8 з. п. ф-лы.

ВНИИГПЭ

- 9 АПР 1996

ФОНД ЭКСПЕРТОВ

RU

2050642

C1

Изобретение относится к высокотемпературным электрохимическим устройствам преимущественно с твердооксидным электролитом и может быть использовано в производстве топливных элементов, кислородных насосов, электролизеров и газоанализаторов кислородсодержащих газов и других высокотемпературных устройств.

Известен материал для высокотемпературных электрохимических устройств (ВЭУ) на основе LaCrO_3 с добавками элементов, выбранных из группы Ca, Sr, Co, Ba, Mg или их смеси [1, 2]. Материал преимущественно используется для изготовления коммутационных и газоразделительных элементов ВЭУ, а также электродов, работающих в окислительных средах.

Электроды для окислительных сред изготавливаются также из материала, выбранного из группы LaMnO_3 , CaMnO_3 , LaNiO_3 , LaCoO_3 [3].

Для восстановительных сред известен керметный электрод, состоящий из металлических частиц, выбранных из групп никель, кобальт, железо или их смеси, стабилизированного иттрием диоксида циркония в кубической модификации и добавки оксидов металлов, выбранных из группы празеодим, диспрозий, тербий или их смеси [4].

В качестве материала для изготовления конструкционных элементов ВЭУ предлагаются многокомпонентные оксидные композиции, содержащие наряду с Zr, La, Mn редкоземельные или щелочноземельные элементы и металлы из группы Fe, Ni, Co [5].

Наиболее близким к изобретению является материал, содержащий диоксид циркония, оксид металла, выбранный из группы, содержащей оксид кальция, оксид магния, оксиды редкоземельных элементов или их смесь, и добавку оксида металла [6].

Известен способ получения материала, заключающийся в создании скелетного слоя из LaCrO_3 , напылении на него кислородного, нитратного или карбонатного соединения элемента, выбранного из группы Ca, Sr, Co, Ba, Mg или их смеси, спекании при температуре 1300–1450°C в течение 0,5–2 ч и последующем отжиге при 1100–1400°C в течение 1–12 ч [2].

Наиболее близким к предлагаемому является способ изготовления оксидного материала, заключающийся в следующем [7]. Взятые в требуемом соотношении оксид циркония, оксид иттрия и оксид кобальта CoO перемешиваются, обжигаются при 1000°C, после чего снова размалываются. Из полученного порошка формируются за-

готовки, которые спекаются на воздухе при температуре 1500–1550°C.

Недостатки известного материала являются его относительно высокая температура спекания и низкая электропроводность.

Недостатком известного способа получения материала является сложность достижения однородного распределения в материале составляющих его ингредиентов, особенно вводимых в малых количествах.

Задачей изобретения является создание материала для высокотемпературных устройств, обладающего пониженной температурой спекания, высокой электропроводностью и стойкостью в окислительных и восстановительных средах, управление пористостью спеченного материала, повышение однородности его химического состава.

Указанный технический результат достигается тем, что в материале, содержащем диоксид циркония, оксид металла, выбранный из группы, содержащей оксид кальция, оксид магния, оксиды редкоземельных элементов или их смесь, и добавку оксида металла, в качестве добавки оксида металла использованы оксиды двухвалентного и/или трехвалентного кобальта при следующем соотношении ингредиентов, мас. %:

Оксид кобальта	39,6–78,2
	(в пересчет на кобальт)

45–0,5

Диоксид циркония	Остальное до 100%
Оксид металла	а также тем, что по способу изготовления

материала, включающему смешение исходных ингредиентов, содержащих соединения кобальта, циркония и металла из группы кальций, магний, редкоземельные элементы или их смесь, обжиг, помол, формирование заготовок изделия, спекание, спекание изделий производится при температуре 1000–1450°C в нейтральной или окислительной атмосфере.

В качестве исходных ингредиентов используются соединения, разлагающиеся с выделением газообразных продуктов при температуре на 10–200°C ниже температуры спекания материала.

Смешение производится методом химического соосаждения гидрооксидов из растворов солей соответствующих металлов.

В качестве растворителя соли взяты вода или спирт. В качестве соли используют алкоголяты соответствующих металлов.

Смешение ингредиентов производится с использованием соединений кобальта и предварительно смешанных и обожженных до образования кубического или тетрагонального твердого раствора диоксида цир-

кония и оксида металла, выбранного из группы кальций, магний, редкоземельные элементы или их смеси.

Обжиг проводят при температурах 450–900°C.

Формирование заготовок производится с использованием добавок, разлагающихся с выделением газообразных продуктов при температуре на 10–200°C ниже температуры спекания материала.

Спеченные в окислительной среде изделия дополнительно термообрабатываются в восстановительной атмосфере при температуре на 50–300°C выше их рабочей температуры.

Пример 1. Соли $ZrCl_4$, $MgCl_2$ и $CoCl_2$ берут в количествах 46,4 мас.%, 6 мас.% и 47,6 мас.% соответственно. Указанные хлориды растворяют в воде. Из раствора осаждают смесь гидроксидов с помощью аммиака при pH 6–7. Осадок прокаливают при 600°C и размалывают в планетарной мельнице в течение 1 ч. Из полученного порошка формируют конструкционные элементы ВЭУ, которые спекают до газоплотного состояния при температуре 1450°C в течение 1 ч на воздухе.

Пример 2. Оксид циркония, оксид скандия берут в количествах 87 мас.% и 11,73 мас.% соответственно. Указанные оксиды смешивают в планетарной мельнице в течение 2 ч, а затем обжигают при 900°C в течение 4 ч. Полученный порошок оксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, и соль CoS берут в соотношении 99,55 мас.% и 0,45 мас.% соответственно. Указанные ингредиенты смешивают в планетарной мельнице в течение 3 ч. Из полученного порошка приготовляется шликерная масса, содержащая дополнительно 7%-ный раствор каучука в бензине, при весовом соотношении порошок – раствор 1:0,8. Шликерная масса формируется в форме пленки толщиной 0,3 мм, из которой вырубают коммутационные пластины ВЭУ, которые спекаются при температуре 1200°C в течение 1 ч в печи с нейтральной или слабо окислительной средой. После спекания в материале обеспечивается следующее соотношение ингредиентов, мас.%: диоксид циркония 0,5; оксид скандия 0,05; оксид CoO 99,45 (в пересчете на кобальт 78,2).

Пример 3. Соли $Zr(O\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $Y(O\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $Co(O\text{C}_2\text{H}_5)_4$ берут в количествах 19,3 мас.%, 1,1 мас.% и 79,6 мас.% соответственно. Приготавливают спиртовой раствор алкоголятov циркония, иттербия, кобальта. Из раствора осаждают смесь гидроксидов с помощью аммиака при pH 7–8. Осадок прокаливают при 450°C. В полученный порошок вводится $Yb(SO_4)_3$ в количестве 0,62

мас.% и проводится помол в планетарной мельнице в течение 1 ч. Из полученного порошка приготавляется шликерная масса, содержащая дополнительно 5%-ный раствор

5 канифоли в спирте, при весовом соотношении порошок – раствор 1:1. Шликерная масса методом окрашивания наносится на газоплотную мембрану электролита и спекается на воздухе при температуре 1000°C в течение 2 ч, после чего электрод дополнительно термообрабатывается в атмосфре влажного (5% воды) водорода в течение 30 мин при температуре 950°C.

Предлагаемые диапазоны соотношения ингредиентов материала и приемы выполнения способа найдены импирическим путем: их соблюдение позволяет создать универсальный материал, пригодный для изготовления конструкционных элементов, токопроходов и газоразделительных слоев, а также электродов ВЭУ, работоспособных в окислительных и восстановительных средах. При этом удается снизить до 1000–1450°C температуру спекания материала, повысить в несколько раз его электропроводность (при T=900°C на воздухе до 5–10 $(\Omega \cdot \text{см})^{-1}$, во влажном водороде до 80–100 $(\Omega \cdot \text{см})^{-1}$; согласовать КТР материала и стабилизированного диоксида циркония и создавать на их основе узлы с хорошими термомеханическими свойствами (многослойные пленочные структуры без видимых изменений выдерживают 50 термоциклов нагрева – охлаждения от комнатной температуры до 900°C за 2 ч); управлять пористостью получаемых материалов и получать высокие плотности тока на электрод – электролитных узлах в восстановительной и окислительной средах как при катодной, так и при анодной поляризации (на отдельных образцах в кратковременных режимах получены плотности тока 2–5 $\text{A}/\text{см}^2$, а для анодной поляризации на воздухе достигнута плотность тока 12 $\text{A}/\text{см}^2$); создавать конструкционные изделия с хорошими механическими свойствами.

Выбранный диапазон концентраций Со обусловлен также тем, что электропроводность материала снижается как при больших, так и при меньших концентрациях Со. Синтез с использованием соосаждения или предварительно стабилизированного диоксида циркония улучшает однородность химического состава материала. Введение в материал ингредиентов, разлагающихся при термообработке с выделением газообразных продуктов, позволяет повысить пористость материала, а для электродов их электрохимическую активность.

Ф о р м у л а изобретения
МАТЕРИАЛ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРА-
ТУРНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТ-
РОЙСТВ И СПОСОБ ЕГО

1. Материал для высокотемпературных электрохимических устройств, содержащий диоксид циркония, оксид металла, выбранный из группы, содержащей оксид кальция, оксид магния, оксиды редкоземельных элементов или их смесь, и добавку оксида металла, отличающийся тем, что в качестве добавки оксида металла использованы оксиды двухвалентного и/или трехвалентного кобальта при следующем соотношении ингредиентов, мас. %:

Оксид кобальта (в пересчете на кобальт)	39,6 - 78,2
Диоксид циркония	45,0 - 0,5
Диоксид металла	Остальное

2. Способ изготовления материала, для высокотемпературных электрохимических устройств исходных компонентов, содержащих соединения кобальта, циркония и металла из группы: кальций, магний, редкоземельные элементы, или их смесь, обжиг и помол порошка, формирование заготовок, спекание материала, отличающийся тем, что спекание изделий производится при 1000 - 1450°C в нейтральной или окислительной атмосфере.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что в качестве исходных ингредиентов используются соединения, разлагающиеся с выделением газообразных продуктов при температуре на 10 -

200°C ниже температуры спекания материала.

4. Способ по п.2, отличающийся тем, что смешение производится методом химического соосаждения гидрооксидов из растворов солей соответствующих металлов.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что в качестве растворителя соли взяты вода или спирт.

6. Способ по п.4, отличающийся тем, что в качестве соли используют алкоголяты соответствующих металлов.

15 7. Способ по п.2, отличающийся тем, что смешение ингредиентов производится с использованием соединений кобальта и предварительно смешанных и обожженных до образования кубического или тетрагонального твердого раствора диоксида циркония и оксида металла, выбранного из группы: кальций, магний, редкоземельные элементы или их смеси.

20 8. Способ по п.2, отличающийся тем, что обжиг проводят при 450 - 900°C.

9. Способ по п.2, отличающийся тем, что формирование заготовок производится с использованием добавок, разлагающихся с выделением газообразных продуктов при температуре на 10 - 200°C ниже температуры спекания материала.

30 10. Способ по п.2, отличающийся тем, что спеченный в окислительной атмосфере материал дополнительно термо-40 обрабатывают в восстановительной атмосфере при 900 - 1200°C.

Редактор Т.Юрчикова

Составитель А.Груздев
Техред М.Моргентал

Корректор А.Козориз

Заказ 1256

Тираж
НПО "Поиск" Роспатента
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Подписьное